

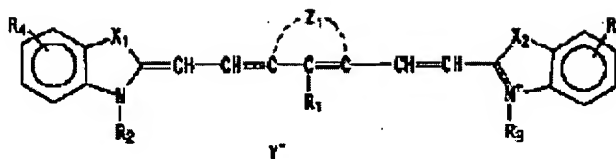
THERMOSENSIBLE RECORDING MATERIAL

Patent number: JP10337962
Publication date: 1998-12-22
Inventor: TAKADA MASAKAZU; MATSUBAYASHI TATSURO; YAMADA JUN
Applicant: MITSUBISHI PAPER MILLS LTD
Classification:
 - international: B41M5/36
 - european:
Application number: JP19970148361 19970606
Priority number(s):

Abstract of JP10337962

PROBLEM TO BE SOLVED: To raise an image conservative property, and permit absorption in the region of near-ultraviolet radiation or absorption in the visible region to be disappeared readily by a laser beam or the like by adding coloring matter having a maximum of absorption and a cyanine infrared absorptive substance in a ultraviolet radiation absorptive substance having a specific wavelength and an absorptive maximum or the visible region.

SOLUTION: Such an infrared radiation absorptive substance is preferable to be a compound represented by the formula, wherein R<1> shows a hydrogen atom, a halogen atom, or the like, R2, R3 show an alkyl group, alkoxy-alkyl group, or the like, R4, R5 indicate a hydrogen atom, a halogen atom, alkoxy group, or the like, and Z1 is a substituent on the carbon atom of a dye skeleton, and is a bivalent hydrocarbon residue for forming a cyclohexene ring in combination with its carbon atom, X1, X2 are methylene groups that can contain a sulfuric atom and substituent, and Y<-> expresses anionic residue. Besides, a substance employed for such an infrared radiation absorptive substance is of a type having an absorptive maximum in 750-900 nm.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-337962

(43) 公開日 平成10年(1998)12月22日

(51) Int.Cl.⁸

B 4 1 M 5/36

識別記号

F I

B 4 1 M 5/18

1 1 3 G

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平9-148361

(22) 出願日 平成9年(1997)6月6日

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 高田 昌和

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72) 発明者 松林 達朗

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72) 発明者 山田 旬

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

(57) 【要約】

【課題】近紫外光あるいは可視光で判別できる、退色のない画像を与えることのできるレーザー感熱記録材料を提供する。

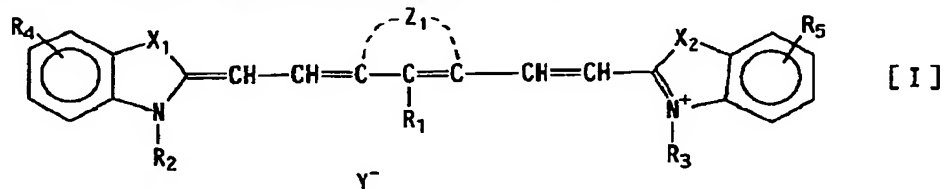
【解決手段】支持体上に、330～430nmに吸収極大を有する紫外線吸収性物質あるいは可視部に吸収極大を有する色素と、750～900nmの範囲内に発振波長を有するレーザーの照射により該紫外線吸収性物質あるいは色素の極大吸収強度を低下させる赤外線吸収物質とを含有する記録層を有する感熱記録材料において、該赤外線吸収物質が特定のシアニン系赤外線吸収物質である事を特徴とする感熱記録材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、330～430nmに吸収極大を有する紫外線吸収性物質あるいは可視部に吸収極大を有する色素と、750～900nmの範囲内に発振波長を有するレーザーの照射により該紫外線吸収性物質*

*あるいは色素の極大吸収強度を低下させる赤外線吸収物質とを含有する記録層を有する感熱記録材料において、該赤外線吸収物質が下記一般式【I】で示される化合物である事を特徴とする感熱記録材料。

【化1】



(一般式【I】において、R₁は水素原子、ハロゲン原子、あるいはジフェニルアミノ基を表し、R₂、R₃はアルキル基、アルコキシアルキル基、あるいはスルホアルキル基を表し、R₄、R₅は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、あるいはフェニル基を表し、フェニル基の場合には染料骨格のフェニル基と縮合してナフタレン環を形成しても良い。Z₁は染料骨格の炭素原子上の置換基であって、染料骨格の炭素原子と連結してシクロヘキセン環あるいはシクロペンテン環を形成する二価の炭化水素残基、あるいは独立した2個の水素原子、あるいは※

※独立した2個のアルキル基である。X₁、X₂は硫黄原子、置換基を有してもよいメチレン基、あるいは無置換のビニレン基であって、メチレン基の置換基は、炭素数6以下の二つのアルキル基、あるいは炭素数6以下のスピロ環を形成する炭化水素残基である。Y⁻はアニオン残基を表す。)

【請求項2】 紫外線吸収性物質が下記一般式【II】で示される化合物である請求項1記載の感熱記録材料。

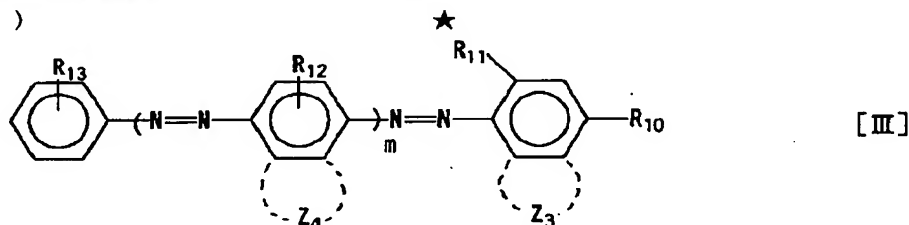
【化2】



(一般式【II】において、Z₂は環を形成するのに必要な原子群を表す。R₆、R₇、R₈は水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基を表し、R₉はアリール基、複素環基を表す。R₆、R₇、R₈、R₉は、それぞれさらに置換基を有してもよい。rは0または1を表す。)

★【請求項3】 可視部に吸収極大を有する色素が、下記一般式【III】、【IV】、【V】で示される化合物の中の少なくとも一種類から選ばれた色素である請求項1記載の感熱記録材料。

【化3】



(一般式【III】において、Z₃、Z₄はフェニル基上の置換基であって、フェニル基と縮合してナフタレン環を形成する二価の炭素残基あるいは独立した二個の水素原子である。R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃は、アルキル基、ア☆

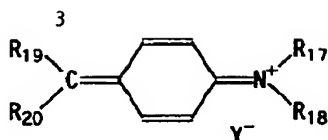
☆ラルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、アルキルアミノ基を表す。mは0または1を表す。)

【化4】



(一般式【IV】において、Z₅は窒素原子と結合する残基であって、下記一般式【VI】、【VII】、【VIII】で示される基である。R₁₄、R₁₅、R₁₆はアルキル基を表

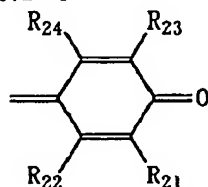
す。)
【化5】



[V]

(一般式 [V] において、 R_{17} 、 R_{18} はアルキル基であり、 R_{19} 、 R_{20} はフェニル基あるいはナフチル基であって環上の置換基としてアルキルアミノ基を有しても良い。 Y^- はアニオン残基を表す。)

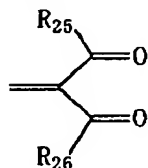
【化6】



[VI]

(一般式 [VI] において、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アシルアミノ基であり、また、 R_{21} 、 R_{22} が連結して縮合ベンゼン環を形成しても良い。)

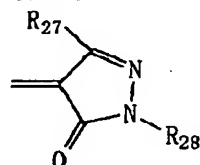
【化7】



[VII]

(一般式 [VII] において、 R_{25} 、 R_{26} はアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基、あるいはアリールアミノ基である。)

【化8】



[VIII]

(一般式 [VIII] において、 R_{27} はアルキル基、アリール基、アシルアミノ基であり、 R_{28} はアリール基である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザー走査により陰画を形成する熱消色型感熱記録材料に関する。本材料は例えば、PS版への密着露光に用いられるネガティブや、フォトマスクを、感熱方式によって形成する目的に有用である。

【0002】

【従来の技術】感熱記録材料は一般に、支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と電子受容性の顕色剤とを主成分とする感熱記録層を設けたものであ

る。熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することにより、染料前駆体と顕色剤とが瞬時に反応して記録画像が得られる。これらは例えば、特公昭43-4160号公報、特公昭45-14039号公報等に開示されている。

10 【0003】このような感熱記録材料は比較的簡単な装置で記録が得られ、保守が容易なこと、騒音の発生がないこと等の利点があり、計測記録計、ファクシミリ、プリンター、コンピューターの端末機、ラベル、乗車券の自動販売機等広範囲の分野に利用されている。

【0004】これらの染料前駆体としては種々の色相のものが知られているが、近紫外光で判別できる画像を与えるものは、数が限られている。比較的近い吸収域である黄色画像を与えるものに限っても、例えば、特公昭45-4698号公報、特開昭49-4480号公報、特公昭50-24646号公報、同51-27169号公報、同53-9127号公報、特開昭63-251278号公報、同64-42275号公報等に記載されているもの等、あまり多くないのが現状であり、しかもこれらの材料の多くはもともと近紫外域に強い吸収を持っているため、黄色でない状態（非発色状態）でも近紫外部には大きな吸収が残る結果、近紫外光での吸収の有無判別はかなり困難である。

30 【0005】特開昭59-104993号公報には、1000nmより長い波長のIRレーザーで照射すると、300~420nmの範囲の吸収スペクトルが不可逆的に変化する系が示されている。しかしながらこの系では、記録を実現するために極めて高い局所的温度上昇が必要であるので、100ワットの炭酸ガスレーザーを用いた実施例からも明らかなように、少なくとも数ワット以上の大出力レーザーが必須である。従って、実用にはほど遠いものである。

40 【0006】特開平8-80666号公報、同8-80667号公報には、ベンゾトリアゾール誘導体を用いて、近紫外光で判別できる画像を与える感熱記録材料が示されている。しかしながらこれらの系では、ベンゾトリアゾール骨格上の置換基が変わるに伴う吸収スペクトルの変化を利用しているため、記録の前後における330~430nmの吸収変化は小さい。従って実用には不十分なレベルに止まっている。

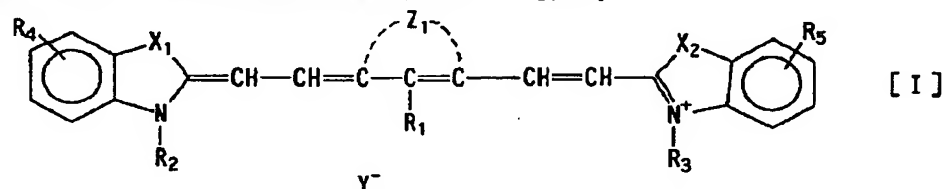
【0007】一方、発色状態の染料と反応してその吸光度を変化させる物質（消色剤）として、特開昭48-8251号公報、同48-27736号公報、同54-139741号公報等で各種のアルコール類、ポリエーテル類、特開昭49-65241号公報にアミド類、アミン類、特公昭51-29024号公報、特開昭50-1

8048号公報等にグアニジン類、アミン類の記載があるが、高い熱応答性を持つ一方、経時保存時には染料発色体が安定に保持される化合物は非常に数が少ない。

【0008】特に、レーザー感熱の分野においては特開平5-147348号公報にアミン類を消色剤として用いる技術が、また、特開平6-344656号公報にはアミン、グアニジン等の有機塩基と熱分解性のカルボン酸の塩を消色剤として用いる技術が開示されているが、やはり、高いレーザー応答性を持ち、且つ経時保存時に

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は近紫外光で判別できる画像を与えることのできる感熱記録材料に関する*



【0012】一般式【I】において、R₁は水素原子、ハロゲン原子、あるいはジフェニルアミノ基を表し、R₂、R₃はアルキル基、アルコキシアルキル基、あるいはスルホアルキル基を表し、R₄、R₅は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、あるいはフェニル基を表し、フェニル基の場合には染料骨格のフェニル基と縮合してナフタレン環を形成しても良い。Z₁は染料骨格の炭素原子上の置換基であって、染料骨格の炭素原子と連結してシクロヘキセン環あるいはシクロペンテン環を形成する二価の炭化水素残基、あるいは独立した2個の水素原子、あるいは独立した2個のアルキル基である。X₁、X₂は硫黄原子、置換基を有してもよいメチレン基、あ

* るものであり、特に画像保存性に優れ、しかも小型半導体レーザー等を用いて容易に近紫外域の吸収あるいは可視域の吸収を消失させることのできる、感熱記録材料を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、330～430nmに吸収極大を有する特定の紫外線吸収性物質あるいは可視域に吸収極大を有する色素と、シアニン系の赤外線吸収性物質を含有する事を特徴とする感熱記録材料によって達成された。従来技術で用いられた消色剤が何ら共存しない条件で、紫外線吸収性物質あるいは色素が加熱時に消色する事実は驚くべき事である。

【0011】赤外線吸収性物質としては、下記一般式

【I】で示される化合物が好ましい。

【化9】

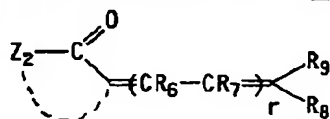
※ るいは無置換のビニレン基であって、メチレン基の置換基は、炭素数6以下の二つのアルキル基、あるいは炭素数6以下のスピロ環を形成する炭化水素残基である。Y⁻はアニオン残基を表す。

【0013】これらの赤外線吸収性物質は、本発明の目的から明らかなように、330～600nm付近に強い吸収を持たない。

【0014】紫外線吸収性物質としては、下記一般式【II】で示される化合物が好ましい。

【0015】

【化10】



【II】

【0016】一般式【II】において、Z₁は環を形成するのに必要な原子群を表す。R₆、R₇、R₈は水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基を表し、R₉はアリール基、複素環基を表す。R₆、R₇、R₈、R₉は、それぞれさらに置換基を有してもよい。rは0または1を表す。

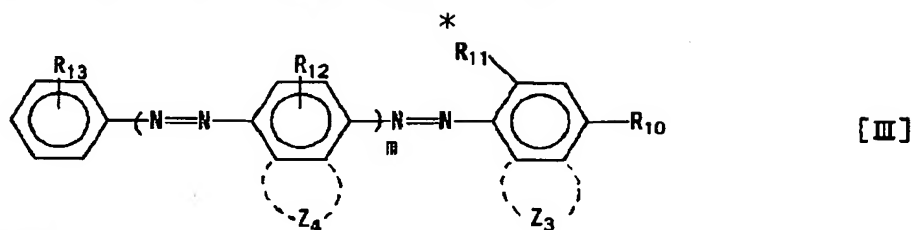
【0017】R₆、R₇、R₈の具体例としては水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、2-クロロエチル基、2-ヒドロキシプロピル基等のアルキル基、ベンジル基、p-クロロベンジル基等のアラルキル基、フェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基、p-フェニルフェニル基等のアリール基、ビリジル基、フ

リル基、チエニル基等の複素環基を挙げることができる。

【0018】また、Z₂が構成要素の一部となる環構造の例としては、ローダニン、ヒダントイン、ピラゾロン、インダンジオン、オキシインドール、3-ヒドロキシベンゾフラン、3-ヒドロキシベンゾチオフェン、バルビツール酸、チオバルビツール酸等の環構造を挙げることができる。これらの環構造の中でも、ローダニン環、ヒダントイン環、ピラゾロン環、バルビツール酸環、またはチオバルビツール酸環、とりわけバルビツール酸環、またはチオバルビツール酸環が、近紫外域での吸光度の大きさ、画像の安定さから好ましい。

【0019】可視部に吸収極大を有する色素としては、下記一般式【III】、【IV】、【V】で示される化合物が好ましい。

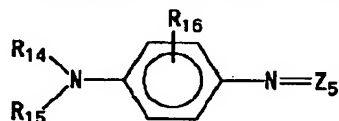
*【0020】
【化11】



【0021】一般式【III】において、Z₃、Z₄はフェニル基上の置換基であって、フェニル基と縮合してナフタレン環を形成する二価の炭素残基あるいは独立した二価の水素原子である。R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃は、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、アルキルアミノ基を表す。mは0または1を表す。※

10※【0022】R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃の具体例としては、水酸基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メトキシ基、メチル基、エチル基等を挙げることができる。

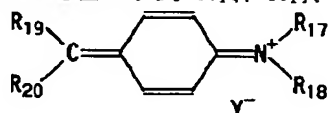
【0023】
【化12】



【IV】

【0024】一般式【IV】において、Z₅は窒素原子と結合する残基であって具体的には下記一般式【VI】、【VII】、【VIII】で示される基である。R₁₄、R₁₅、★

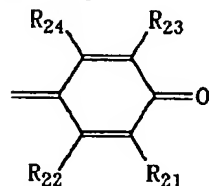
★R₁₆はアルキル基を表す。
【化13】



【V】

【0025】一般式【V】において、R₁₇、R₁₈はアルキル基であり、R₁₉、R₂₀はフェニル基あるいはナフチル基であって環上の置換基としてアルキルアミノ基を有しても良い。Y⁻はアニオン残基を表す。

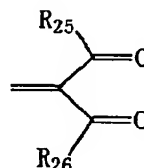
【0026】
【化14】



【VI】

【0027】一般式【VI】において、R₂₁、R₂₂、R₂₃、R₂₄は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アシルアミノ基であり、また、R₂₁、R₂₂が連結して縮合ベンゼン環を形成しても良い。

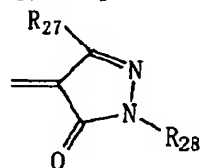
【0028】
【化15】



【VII】

【0029】一般式【VII】において、R₂₅、R₂₆はアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基、あるいはアリールアミノ基である。

【化16】



【VIII】

【0030】一般式【VIII】において、R₂₇はアルキル基、アリール基、アシルアミノ基であり、R₂₈はアリール基である。

【0031】レーザー照射時に起こる消色反応の詳細については不明であるが、本発明で用いられる色素が、一般の感熱記録材料で用いられているアミン類、グアニジン類等の塩基性消色剤の共存下で感熱ヘッド等で熱印字

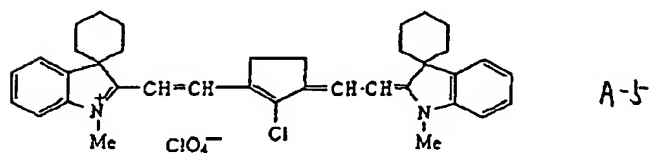
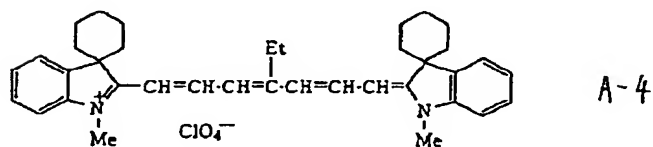
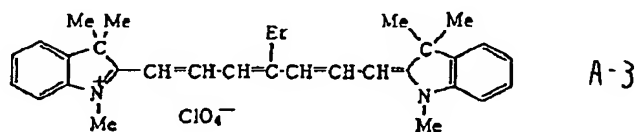
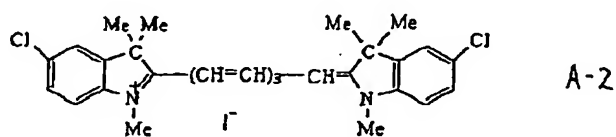
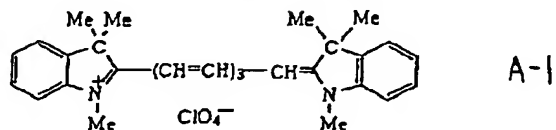
しても吸収スペクトル変化を起こさない事を考慮すれば、短時間の加熱高温下における、赤外線吸収性物質と紫外線吸収物質、あるいは赤外線吸収性物質と色素との酸化還元反応により、紫外線吸収物質あるいは色素が分解されていると推定される。

【0032】

*【発明の実施の形態】次に、本発明の感熱記録材料に用いられる、一般式〔I〕で示される赤外線吸収物質の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

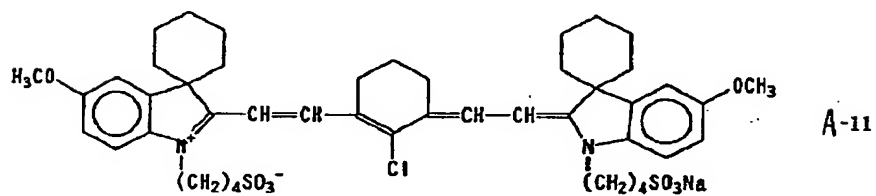
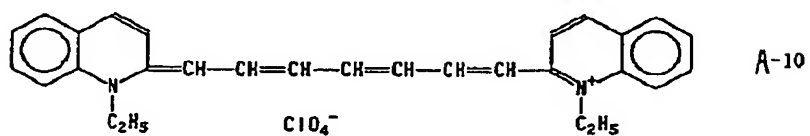
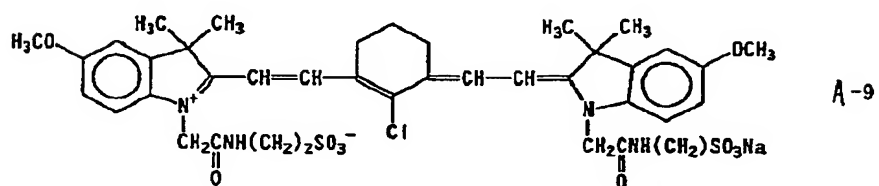
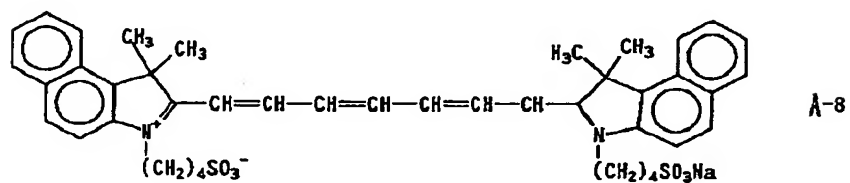
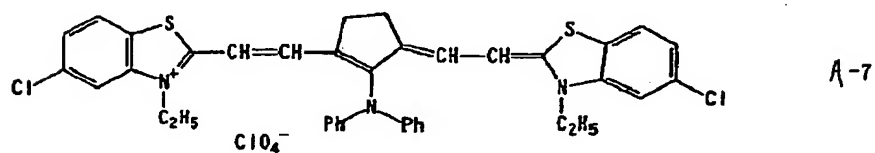
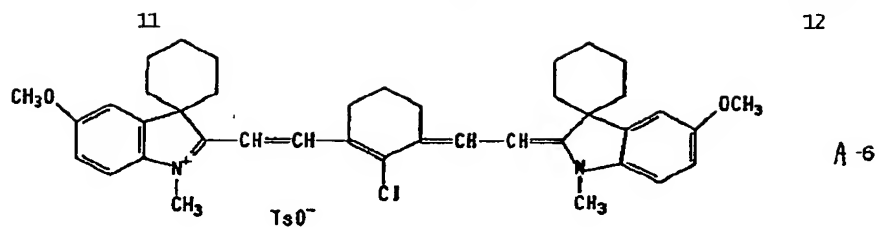
【0033】

【化17】



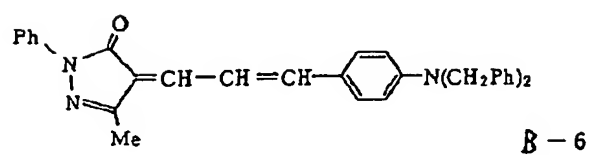
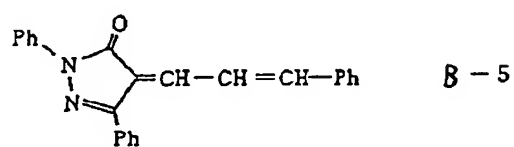
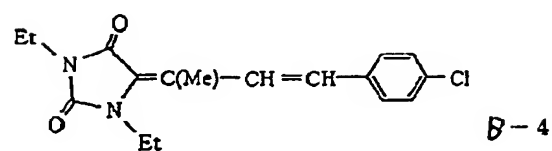
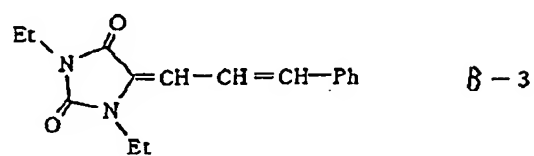
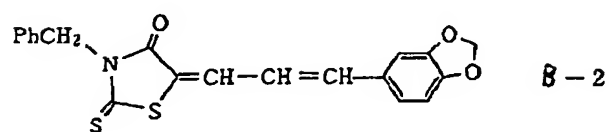
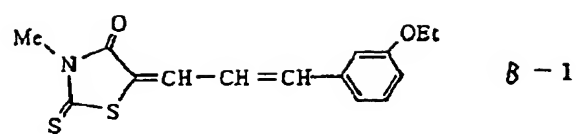
【0034】

【化18】



【0035】次に、本発明の記録材料に用いられる、紫外線吸収物質〔II〕の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0036】
【化19】

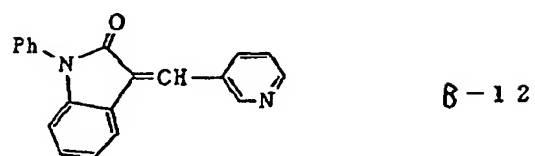
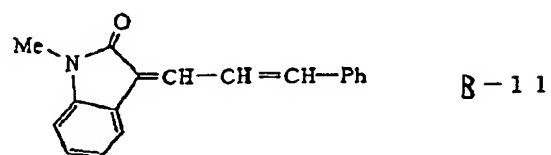
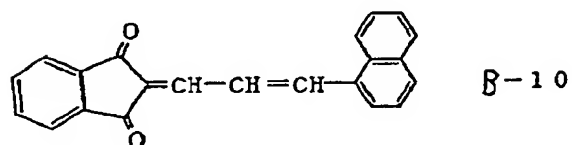
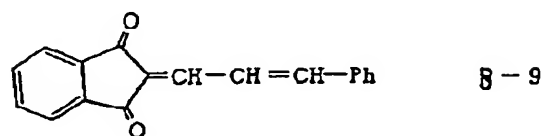
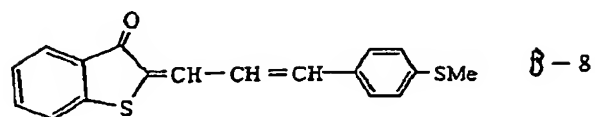
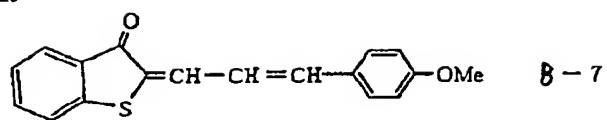


(9)

特開平10-337962

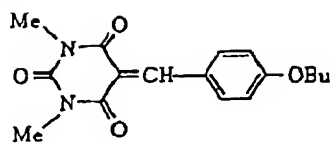
15

16

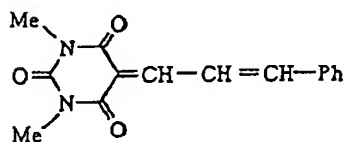


[0038]

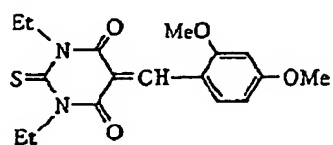
[化21]



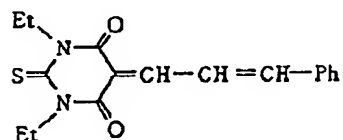
B-13



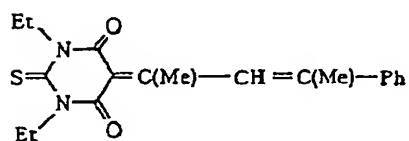
B-14



B-15



B-16



B-17

【0039】一般式〔II〕で示される化合物は、例えば、"Modern Synthetic Reactions 2nd ed." (H.O. House 著、W. A. Benjamin, Inc.、1972年) 第10章の記述を参考に、容易に合成することができる。

【0040】次に、本発明の記録材料に用いられる、色

素〔III〕、〔IV〕、〔V〕の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0041】

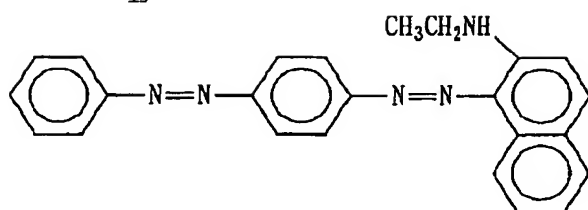
〔化22〕

(11)

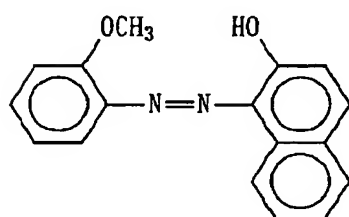
特開平 10 - 337962

20

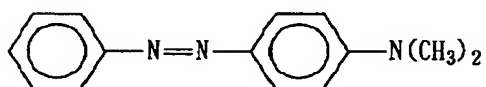
19



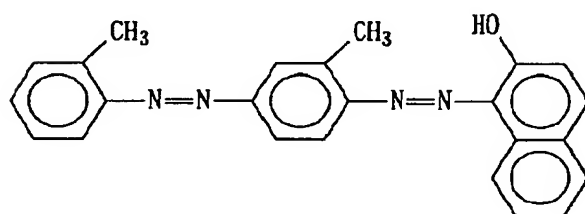
C-1



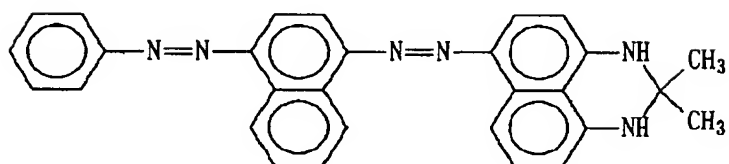
C-2



C-3



C-4

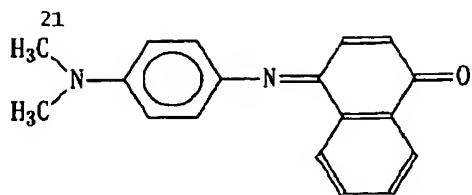


C-5

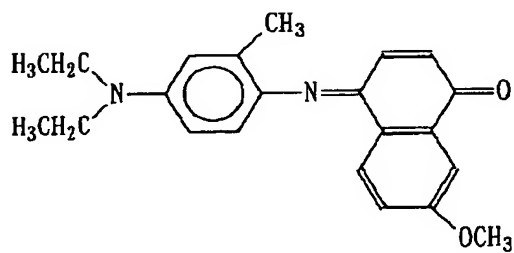
[0042]

[化23]

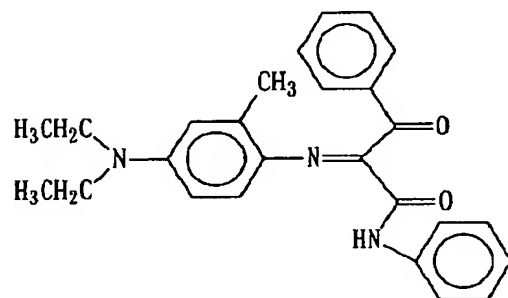
(12)



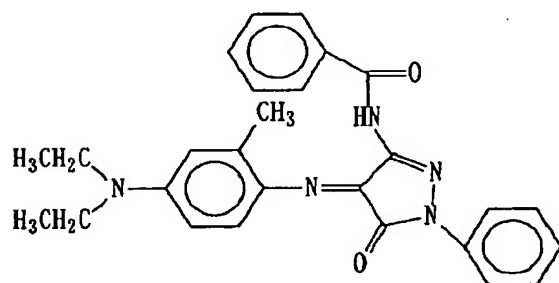
D-1



D-2



D-3



D-4

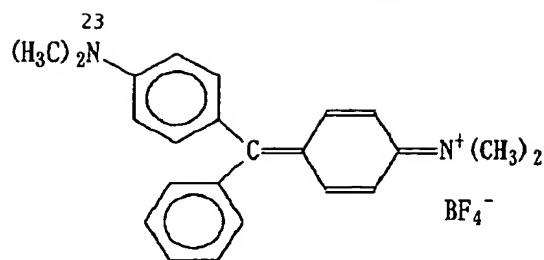
[0 0 4 3]

[化 2 4]

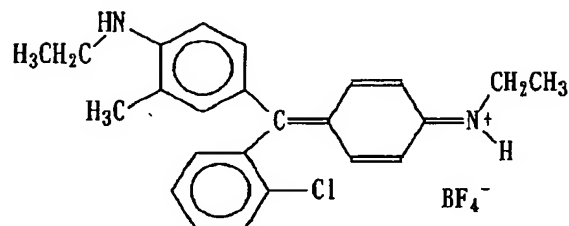
(13)

特開平 10-337962

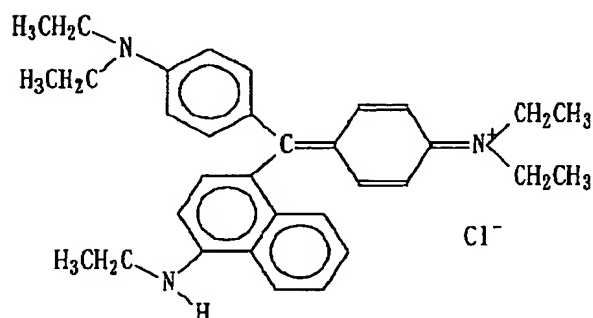
24



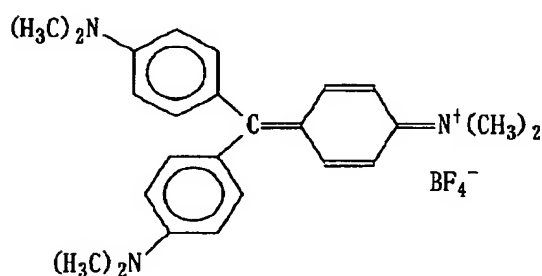
E-1



E-2



E-3



E-4

【0044】本発明の感熱記録材料は、紫外線吸収性物質あるいは色素と、シアニン系の赤外線吸収物質を支持体上に塗布して、記録層を設けることにより得られる。記録は、レーザー光による加熱によってなされ、加熱前に存在していた近紫外域の吸収あるいは可視域の吸収が加熱によって消失する、ネガ型記録である。特に、赤外線吸収性物質として、750～900nmに吸収極大のあるものを利用し、この範囲内に発信波長を有するレーザーにより記録することにより、装置の小型化、低消費電力化が図れる。

【0045】赤外レーザー光照射による感熱記録層の透

過濃度変化については、色素あるいは紫外線吸収物質の極大吸収波長における透過濃度で評価できるが、レーザー光未照射部の透過濃度に対する照射部の透過濃度の比率が、50%以下となることが画像形成の面から好ましく、さらにレーザー光照射部の透明性を必要とする場合には透過濃度比率が10%以下となるようにレーザー出力パワーと記録層の膜厚をコントロールすることが好ましい。

【0046】本発明の感熱記録材料の生保存性、画像保存性を改良するために、本発明の紫外線吸収性物質あるいは色素を、熱応答性を有するマイクロカプセルに内包

50

させることができる。

【0047】マイクロカプセルの壁を形成する材料としては、ゼラチン、ポリアミド、ポリスチレン、スチレン／アクリレート共重合体、メラミン樹脂、尿素／ホルマリン樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレア、ポリウレタン等を挙げることができ、特にポリウレア、ポリウレタンが好ましい。これらの材料は二種類以上の銘柄を組み合わせ用いることもできる。

【0048】マイクロカプセル形成法には特に制限はなく、公知の方法を利用できるが、界面重合法および内部重合法が好ましい。好ましいマイクロカプセルの製造方法等についての詳細は、例えば特開昭59-222716号公報に記載されている。

【0049】マイクロカプセルの芯物質には、有機溶媒を添加することができる。有機溶媒の具体例としては例えば、メシチレン、キシレン、トルエン、フェニルキシリルエタン、イソプロピルナフタレン等の芳香族炭化水素類、酢酸ブチル、エチレンカーボネート、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル等のエステル類等を挙げることができる。もちろん、これらの有機溶媒を同時に二種類以上併用してもよい。

【0050】本発明に係わる記録層には他の成分も必要に応じて含有され、さらに、記録層以外にも必要に応じて各種の層を設けることができる。以下、使用される素材や層構成等について詳細に述べる。

【0051】記録層の塗布量は、記録層が適当な画像濃度を有するために、本発明に係わる紫外線吸収性物質あるいは色素の記録層中での含有量から決めらる。しかし、熱拡散による消色感度の低下を防止するため、記録層の塗布量は上塗層と下塗層を含めて20g/m²以下が好ましく、さらに、紫外線吸収性物質あるいは色素の含有層の塗布量は10g/m²以下が好ましい。一方、紫外線吸収性物質あるいは色素の塗布量は、0.02～4.0g/m²が適当な画像濃度を得るために好ましい。

【0052】本発明に係わる紫外線吸収性物質あるいは色素に対する、赤外線吸収物質の比率は5重量%以上、200重量%以下が、感度及び優れたコントラストを得るために好ましい。

【0053】本発明による記録層に用いられるバインダーとしては、デンプン類、ヒドロキシエチルセルローズ、メチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸アルカリ塩又はアンモニウム塩、アクリル酸アミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸三元共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩又はアンモニウム塩、エチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩又はアンモニウム塩等の水溶性高分子類、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポ

リアクリル酸エステル、スチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタジエン共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体等のラテックス類等が挙げられる。

【0054】本発明による記録層には、熱感度を向上させるために増感剤を添加することができる。増感剤としては、N-ヒドロキシメチルステアリン酸アミド、N-ヒドロキシメチルベヘン酸アミド、バルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、バルミチン酸アミド、1,2-ビスオクタデカノイルアミノエタンなどのアミド類、オクタデシル尿素等の尿素誘導体、2-ベンジルオキシナフタレン、1-ベンジルオキシ-4-メトキシナフタレン等のナフトール誘導体、p-ベンジルビフェニル、4-アリルオキシビフェニル、m-ターフェニル、4-(4-メチルフェノキシ)ビフェニル等のビフェニル誘導体、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジフェノキシエタン、2,2'-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチルエーテル、ビス(4-メトキシフェニル)エーテル等のポリエーテル化合物、炭酸ジフェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ビス(p-メチルベンジル)エステル等の炭酸またはシュウ酸ジエステル誘導体等を併用して添加することができる。増感剤を用いる場合は、赤外線吸収物質に対して、10～400重量%が好ましい添加量である。

【0055】本発明による記録層には、顔料やその他の添加剤を加えることができる。顔料としては、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、炭酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、珪酸、水酸化アルミニウム、アルミナ、尿素-ホルマリン樹脂、ポリスチレン樹脂、澱粉等が挙げられる。

【0056】その他に、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム等の高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、カスターワックス等のワックス類、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、スルホン酸変性ポリビニルアルコール等の分散剤、界面活性剤、蛍光増白剤等を必要に応じて含有させてもよい。また、画像保存性向上などの目的で、ヒンダードフェノール類やヒンダードアミン類等の酸化防止剤、光安定化剤を含有させてもよい。

【0057】本発明に用いられる支持体は種々のものが可能である。例えば、PS版への密着露光に用いられるネガティブや、フォトマスクへの用途に対しては透明な支持体が必要となるが、その他の使用形態に対しては、目的に応じた適当な支持体を選べばよい。具体的には、紙、各種不織布、織布、ポリエチレンテレフタレート(PET)やポリプロピレン等のプラスチックフィル

ム、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等の合成樹脂をラミネートしたフィルムラミネート紙、合成紙、アルミニウム等の金属箔、ガラス等、あるいはこれらを組み合わせた複合シート等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。なお、本発明においては、プラスチックフィルムと同様の素材で作製した合成紙もプラスチックフィルムの範囲に含まれる。これらの支持体は不透明、透明、半透明のいずれでもよい。地肌を白色、その他の特定の色に見せるために白色顔料や有色染顔料や気泡を支持体中又は支持体表面に含有させてもよい。支持体表面の親水性が小さく水性塗液の塗布が困難な場合は、コロナ放電等による支持体表面の親水化処理、粗面処理又は各種高分子類を支持体表面に塗布するなどの易接着処理をしてもよい。この他にカール矯正や帯電防止ないしは走行性改良のために必要な処理をしてもよい。

【0058】本発明の感熱記録材料には、支持体と記録層の接着性を向上させるために、中間層を設けることもできる。

【0059】本発明の感熱記録材料には保護層を設けることもできる。保護層素材としては、ポリビニルアルコールや、アルギン酸アンモニウム等が挙げられる。これ以外にも、保護層素材としては、記録層のバインダーの説明で挙げた水溶性高分子またはラテックス類等の皮膜形成可能な素材が挙げられる。その場合、エポキシ基を持つ化合物やジルコニウム塩類などの硬膜剤、架橋剤を含有させることもできる。また、これら以外に、光及び電子線硬化性樹脂や熱硬化性樹脂を塗布し硬化させて保護層としてもよい。

【0060】保護層には、筆記性や走行性をより一層向上させるため、顔料等を添加してもよい。顔料の平均粒径は、画像濃度の点で2 μ m以下が好ましく、0.4 μ m以下がより好ましい。顔料の組成は、感熱記録層に用いるものと同様のものが用いられる。

【0061】保護層にはまた、必要に応じて、記録層の説明で挙げた各種の添加剤を用いてもよい。なお、保護*

下層塗液	例示化合物B-16 ポリビニルブチラールの 10%メチルエチルケトン溶液 トルエン	0.5部 10部 7.5部 0.3部 10部
上層塗液	例示化合物A-11 5%ポリビニルアルコール水溶液	

【0068】このフィルムを支持体側から、830nmのレーザー光を用いて照射した。露光パルス幅は100マイクロ秒、出力は25mWとした。403nmにおける透過濃度は、未露光部2.3、露光部0.5と、良いコントラストを示した。得られたフィルムをマスクとして、ネガ型PS版（富士写真フィルム製 FNS）を製版したところ、用いたレーザースポット径20 μ mを反映した良好な製版が可能であった。一方、レーザー露光前のフィルムを35℃80%RHの環境下に5日間保存

*層は2層ないしは3層以上の複数の層から構成されていてもよい。

【0062】さらに、記録層、他の層、支持体中又は記録層が設けられている面と反対面の層中に、電気的、光学的、磁氣的に情報が記録可能な材料を含んでも良い。また、記録層が設けられている面と反対側の面にブロッキング防止、カール防止、帯電防止、走行性向上等を目的としてバックコート層を設けることもできる。記録層が設けられている面あるいは反対側の面に必要な情報を印刷してもよい。

【0063】以上に述べた各層は、多くの場合、含有成分を水分散液、水性エマルジョン、または水溶液として、配合、塗布するのが便利である。樹脂等を含む層の塗布には、水に替えて有機溶媒を媒体としてもよい。その場合、塗液中の樹脂は、分散状態でも溶液の状態でもよい。

【0064】塗布方法としては、例えばディップコート法、エアナイフ法、カーテンコート法、ローラーコート法、ドクターコート法、ワイヤーバーコート法、スライドコート法、グラビアコート法、ホッパー使用エクストルージョンコート法等を使用することができる。

【0065】

【実施例】以下で、実施例を用い、さらに詳細に本発明の効果を説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、実施例中の「部」および「%」はそれぞれ「重量部」および「重量%」を示す。

【0066】実施例1

記録層として下記、下層塗液を0.3mmワイヤーバーにて100 μ m厚の透明PETフィルム上に塗布し、さらにその上に上層塗液を0.3mmワイヤーバーにて塗布して、403nmに吸収極大を有するフィルムを得た。記録層の塗布量は、下層が約2.3g/m²、上層が約2.1g/m²であった。

【0067】

【表1】

したのち、全く同様にレーザー露光、及び製版したところ、保存前のフィルムを用いた場合と同じ良好な版が得られた。

【0069】実施例2

記録層として下記、下層塗液および中層塗液をこの順に、0.3mmワイヤーバーにて100 μ m厚の透明PETフィルム上に積層し、次いでこの層に重ねて上層塗液を0.3mmワイヤーバーにて塗布して、403nmに吸収極大を有するフィルムを得た。記録層の塗布量

は、下層が約 2.3 g/m^2 、中層が約 2.6 g/m^2 、
上層が約 2.7 g/m^2 であった。

* 【0070】
* 【表2】

下層塗液	例示化合物B-15 ポリビニルブチラルの 10%メチルエチルケトン溶液 トルエン	0.5部 10部 7.5部 1部
中層塗液	例示化合物A-9 5%ポリビニルアルコール水溶液	20部
上層塗液	水溶性ポリエステル10%水溶液 (ガブセン901A (帝国化学産業製) を希釈)	

【0071】この着色フィルムについて、実施例1と同様の実験を行ったところ、 403 nm における透過濃度変化は、レーザー光照射前 2.4 、レーザー光照射後 0.5 と、良いコントラストを示した。得られたフィルムをマスクとして、ネガ型PS版(富士写真フィルム製FNS)を製版したところ、用いたレーザースポット径 $20 \mu\text{m}$ を反映した良好な製版が可能であった。また、室温暗所にて1週間保存後に再度測定を行ったところ、レーザー光未照射部分、レーザー光照射部分の透過濃度はそれぞれ 2.4 、 0.5 とまったく変化が認められなかった。さらに、このフィルムを蛍光灯下(1万ルクス)48時間放置して濃度変化を求めたところ、未※20

※加熱部分、加熱部分の透過濃度はそれぞれ 2.2 、 0.4 とほとんど変化が認められなかった。

【0072】実施例3

記録層として下記の下層塗液を 0.3 mm ワイヤーバーにて $100 \mu\text{m}$ 厚の透明PETフィルム上に塗布し、さらにその上に上層塗液を 0.3 mm ワイヤーバーにて塗布して、 403 nm に吸収極大を有するフィルムを得た。記録層の塗布量は、下層が約 2.7 g/m^2 、上層が約 2.7 g/m^2 であった。

【0073】

【表3】

下層塗液	例示化合物B-15 例示化合物A-6 ポリビニルブチラルの 10%メチルエチルケトン溶液 トルエン	0.5部 0.3部 10部 7.5部
上層塗液	水溶性ポリエステル10%水溶液 (ガブセン901A (帝国化学産業製) を希釈)	

【0074】このフィルムを支持体側から、 830 nm のレーザー光を用いて照射した。露光パルス幅は 100 マイクロ秒、出力は 25 mW とした。 403 nm における透過濃度は、未露光部 2.4 、露光部 0.3 と、良いコントラストを示した。得られたフィルムをマスクとして、ネガ型PS版(富士写真フィルム製FNS)を製版したところ、用いたレーザースポット径 $20 \mu\text{m}$ を反映した良好な製版が可能であった。一方、レーザー露光前のフィルムを 35°C 80%RHの環境下に5日間保存したのち、全く同様にレーザー露光、及び製版したところ、保存前のフィルムを用いた場合と同じ良好な版が得★

★られた。

【0075】実施例4

記録層として下記の下層塗液を 0.3 mm ワイヤーバーにて $100 \mu\text{m}$ 厚の透明PETフィルム上に塗布し、さらにその上に上層塗液を 0.3 mm ワイヤーバーにて塗布して、 538 nm に吸収極大を有するフィルムを得た。記録層の塗布量は、下層が約 2.7 g/m^2 、上層が約 2.7 g/m^2 であった。

【0076】

【表4】

下層塗液	例示化合物C-1 例示化合物A-6 ポリビニルブチラルの 10%メチルエチルケトン溶液 トルエン	0.5部 0.3部 10部 7.5部
上層塗液	水溶性ポリエステル10%水溶液 (ガブセン901A (帝国化学産業製) を希釈)	

【0077】このフィルムを支持体側から、 830 nm のレーザー光を用いて照射した。露光パルス幅は 100 マイクロ秒、出力は 25 mW とした。 538 nm における透過濃度は、未露光部 2.0 、露光部 0.2 と、良いコントラストを示した。一方、レーザー光露光前のフィルムを 35°C 80%RHの環境下に5日間保存したのち、透過濃度を再測定したところ、未露光部 2.0 、露光部 0.2 と、全く変化がなかった。

記録層として下記の下層塗液を 0.3 mm ワイヤーバーにて $100 \mu\text{m}$ 厚の透明PETフィルム上に塗布し、さらにその上に上層塗液を 0.3 mm ワイヤーバーにて塗布して、 605 nm に吸収極大を有するフィルムを得た。記録層の塗布量は、下層が約 2.7 g/m^2 、上層が約 2.7 g/m^2 であった。

【0079】

【表5】

【0078】実施例5

31		32
下層塗液	例示化合物D-1 例示化合物A-6 ポリビニルブチラルの 10%メチルエチルケトン溶液	0.5部 0.3部
上層塗液	トルエン 水溶性ポリエステル10%水溶液 (ガブセン901A (帝国化学産業製) を希釈)	10部 7.5部

【0080】このフィルムを支持体側から、830nmのレーザー光を用いて照射した。露光パルス幅は100マイクロ秒、出力は25mWとした。605nmにおける透過濃度は、未露光部2.1、露光部0.2と、良いコントラストを示した。一方、レーザー光露光前のフィルムを35℃80%RHの環境下に5日間保存したのち、透過濃度を再測定したところ、未露光部2.1、露光部0.2と、全く変化がなかった。

【0081】実施例6

*

	例示化合物E-1 例示化合物A-6 ポリビニルブチラルの 10%メチルエチルケトン溶液	0.5部 0.3部
上層塗液	トルエン 水溶性ポリエステル10%水溶液 (ガブセン901A (帝国化学産業製) を希釈)	10部 7.5部

【0083】このフィルムを支持体側から、830nmのレーザー光を用いて照射した。露光パルス幅は100マイクロ秒、出力は25mWとした。633nmにおける透過濃度は、未露光部2.0、露光部0.2と、良いコントラストを示した。一方、レーザー光露光前のフィルムを35℃80%RHの環境下に5日間保存したのち、透過濃度を再測定したところ、未露光部1.9、露光部0.2と、大きな変化がなかった。

【0084】

*記録層として下記の下層塗液を0.3mmワイヤーバーにて100μm厚の透明PETフィルム上に塗布し、さらにその上に上層塗液を0.3mmワイヤーバーにて塗布して、633nmに吸収極大を有するフィルムを得た。記録層の塗布量は、下層が約2.7g/m²、上層が約2.7g/m²であった。

【0082】

【表6】

【発明の効果】本発明による赤外線吸収物質と紫外線吸収物質あるいは、赤外線吸収物質と色素を含有する感熱記録材料を用いてレーザー光記録を行うことにより、近紫外光あるいは可視光で判別できる、退色のない、画像を得ることができる。本発明の材料は、例えばPS版への密着露光に用いられるネガティブや、フォトマスクを、レーザー感熱方式によって形成する目的に有用である。